



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM AMOSTRAS DE
NANOTUBOS DE CARBONO POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO
ELETROTÉRMICA UTILIZANDO ANÁLISE POR
SUSPENSÃO**

JEAN CARLOS HOEPFNER

Florianópolis
novembro de 2010

Jean Carlos Hoepfner

**DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM AMOSTRAS DE
NANOTUBOS DE CARBONO POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO
ELETROTÉRMICA UTILIZANDO ANÁLISE POR
SUSPENSÃO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges
Co-orientador: Dr. Fábio Grandis Lépri

Florianópolis
Novembro/2010

Jean Carlos Hoepfner

Determinação de Cd e Pb em amostras de nanotubos de carbono por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica utilizando análise por suspensão

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges
Orientador

Prof. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan

Prof. Dra. Haidi Fiedler Nome

Florianópolis
novembro/2010

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos
meus pais, por todo o esforço
e apoio que me concederam.*

Agradecimentos

Aos meus pais, Gilmar e Cátia, pelo amor, apoio, companheirismo e pela estrutura, mesmo nas dificuldades dos meus primeiros anos de vida, sem eles não conseguiria ter atingido meus objetivos.

A minha avó Traudi, por todo carinho de avó, pelo exemplo de vida, por toda compreensão e pelo apoio em todas as minhas escolhas.

A minha amada Priscila, pelo seu amor, respeito e admiração. Por ter dividido comigo intensamente todos os anos que estamos juntos, me compreendendo e me dando força em todos os momentos, sempre.

Ao Professor Santiago, por ter me orientado nos primeiros passos no curso.

Ao professor Adílson, por ter me concedido a oportunidade de trabalhar junto ao grupo do LEA.

Ao meu co-orientador Fábio, por me aceitar me orientar, pelo aprendizado concedido, pelas chamadas de atenção, mas principalmente pela grande amizade e prestatividade.

Ao meu orientador Daniel, por me conceder a oportunidade de realizar este trabalho, pelos seus ensinamentos, por sua eficácia na orientação, pela paciência e principalmente pela confiança concedida.

A Verinha, por toda compreensão, pela amizade, pelas ajudas burocráticas, pelos conselhos e por toda sua paciência com tudo e com todos do laboratório.

Aos meus colegas do LEA, Tati, Luciano, Jessee, Daí, Juliano, Rodolpho, Adriana, Raíza, Jairo, Jefferson pela agradável convivência, pelas brincadeiras, companheirismo e amizade que tornaram sempre o ambiente de trabalho agradável e estimulante. Em especial meu agradecimento a Mauana, pelo anos de amizade, ajuda, e agradável convivência.

A todos os meus colegas e amigos que ganhei em todos estes anos na UFSC.










Aos professores que ajudaram na minha formação direta ou indiretamente.

A UFSC e sua estrutura, que foram fundamentais para minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	V
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Nanotubos de carbono	2
2.2 Cádmio e Chumbo.....	5
2.3 Espectrometria de absorção atômica.....	6
2.3.1 <i>Espectrometria de absorção atômica com atomização</i>	8
<i>eletrotérmica</i>	
2.4 Análise de sólidos por suspensão.....	10
3 OBJETIVOS	13
3.1 Objetivos específicos	13
4 Materiais e Métodos.....	14
4.1 Instrumentação.....	14
4.2 Reagentes amostras e soluções	15
4.3 Procedimento Experimental.....	16
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 Curvas de pirólise e atomização para Cd	17
5.2 Curvas de pirólise e atomização para Pb.....	20
5.3 Estudo do tempo de Extração.....	21
5.4 Parâmetros de mérito.....	24
5.5 Proposta de trabalho futuro.....	26
6 CONCLUSÃO.....	27
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curvas de pirólise e atomização para (a) solução aquosa 20 pg de Cd, (b) MWCNT e (c) SWCNT em HNO_3 0,7 mol L^{-1} sob a forma de suspensão, com e sem o uso de modificadores. Temperatura de atomização de 1600 °C para ambas amostras e solução aquosa.  Sem modificador;  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 15 µg;  Ir 300 µg.....	18
Figura 2 - Curvas de pirólise e atomização para (a) solução aquosa 4 ng de Pb, (b) MWCNT e (c) SWCNT em HNO_3 0,7 mol L^{-1} sob a forma de suspensão, com e sem o uso de modificadores. Temperatura de atomização de 1800 °C em ambas as amostras e na solução aquosa.  Sem modificador;  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 15 µg;  Ir300µg.....	20
Figura 3 - Estudo do tempo de extração para (a) 20 pg de Cd e (b) 4 ng de Pb em solução aquosa e amostras de SWCNT e MWCNT em HNO_3 0,7 mol L^{-1} .  Solução aquosa;  SWCNT;  MWCNT.....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de temperatura para determinação de Cd e Pb nas amostras de CNT.....	14
Tabela 2 - Programa de temperatura para deposição do modificador permanente.....	15
Tabela 3 - Parâmetros de mérito para determinação de Cd e Pb por ET AAS em CNT preparados sob a forma de suspensão utilizando calibração contra padrões aquoso e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.....	24
Tabela 4 – Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd nas amostras de CNT preparadas sob a forma de suspensão utilizando calibração com padrões aquosos, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador e ET AAS.....	25
Tabela 5 – Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb nas amostras de CNT preparadas sob a forma de suspensão utilizando calibração com padrões aquosos, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador e ET AAS.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*)

CNT Nanotubos de carbono (*Carbon nanotube*)

DNA Ácido desoxirribonucleico (*Deoxyribonucleic acid*)

DWCNT Nanotubo de carbono de parede dupla (*Double-walled carbon nanotube*)

EPA Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (*U.S.Environmental Protection Agency*)

ET AAS Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*Eletrothermal atomic absorption spectrometry*)

ETV-ICP-MS Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (*Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*)

GF AAS Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

ICP-MS Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

ICP OES Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

INAA Análise instrumental por ativação de nêutrons (*instrumental neutron activation analysis*)

LD Limite de detecção

LQ Limite de quantificação

CRM Materiais de referência certificados (*Certified reference materials*)

MWCNT Nanotubo de carbono de parede múltipla (*Multi-walled carbon nanotube*)

SS-HR-CS AAS Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e análise direta de sólidos (*Solid sampling high resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

SWCNT Nanotubos de carbono de parede simples (*Single-walled carbon nanotubes*)

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de metodologia analítica visando a determinação de Cd e Pb em nanotubos de carbono (CNT) preparados sob a forma de suspensão, utilizando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). As suspensões foram preparadas introduzindo-se alíquotas contendo 50 mg de CNT em frascos de polipropileno, adicionadas de água deionizada e HNO_3 , até a concentração de final de $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas de pirólise apresentaram-se para os dois tipos de CNT analisados, sendo que para os CNT de parede simples (SWCNT), os elementos foram termicamente estáveis em temperaturas superiores de pirólise, não necessitando de modificador químico. O modificador químico $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ foi usado, devido a uma maior estabilidade térmica proporcionada aos elementos na amostra de CNT de paredes múltiplas (MWCNT) e nas soluções aquosas, uma vez que a curva de calibração foi conduzida com padrões aquosos. As determinações e os estudos foram todos realizados sem fundo espectral significativo, o que indica uma análise livre de interferências espectrais. Os resultados obtidos foram comparados os determinados com técnica alternativa, com boa concordância para uma certeza estatística de 95%. Testes de adição e recuperação foram realizados, com valores entre 90-100%. Limites de detecção $0,02 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,03 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ foram obtidos para Cd e Pb, respectivamente, indicando boa sensibilidade e precisão do procedimento.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono; Chumbo; Cádmio; ET AAS.

1 INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção nos últimos anos pela expectativa do impacto de materiais nanoestruturados na melhora da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente.¹ Atualmente, existe um crescente aumento da produção compostos nanoestruturados, haja vista que a produção estimada destes materiais saltou de 1000 toneladas em 2004 para 5000 toneladas em 2009, com a previsão de chegar a 10^5 toneladas na próxima década.²

A aplicação e o uso de nanomateriais, nos dias atuais, não está mais atrelado a centros de pesquisa ou indústrias de alta tecnologia, sendo possível encontrar materiais nanoestruturados em produtos como cosméticos, cerâmicas e produtos eletrônicos, entre outros.²

Apesar dos inúmeros estudos para melhorar e aperfeiçoar os nanomateriais, dentre os quais, os nanotubos de carbono (CNT), observa-se pouco interesse em pesquisas referentes à adequação desta nova tecnologia. Outra questão que surge é a relação impactuosa que os nanomateriais possam ter com a exposição dos mesmos ao meio ambiente e aos seres humano, uma vez que por estarem em tamanho nanométrico, características como a capacidade de aglomeração/dispersão e área superficial, podem facilitar o deslocamento e a bioacumulação destes em vários ambientes e no próprio organismo humano.³

Dentre os inúmeros materiais nanoestruturados, os CNT aparecem como um dos mais conhecidos e desenvolvidos em relação aos processos de síntese. Em todos estes processos é inevitável o uso de quantidades consideráveis de catalisadores metálicos tais como Fe, Ni e Co. No entanto, é quase impossível que estes catalisadores sejam removidos integralmente do produto final por processos de purificação.^{4,5}

Os metais residuais encontrados nos CNT podem, em sua maioria, apresentar algum efeito tóxico à saúde humana, especialmente ao sistema pulmonar. Pesquisas recentes já relataram a influência dos CNT em lesões pulmonares, nas quais as amostras de CNT que possuíam resquícios de Ni produziram um aumento na taxa de mortalidade de células pulmonares maiores do que em outras amostras de CNT.⁶

Uma vez que os CNT apresentam a cada dia novas aplicações em inúmeras áreas como biomédica⁷, biotecnologia, produtos eletrônicos e até têxteis⁸, faz-se necessário conhecer a influência que os metais residuais presentes no CNT podem exercer, o que requer procedimentos confiáveis, precisos e exatos para a quantificação dos metais.

A literatura é notoriamente escassa em métodos analíticos visando à determinação de elementos traço em amostras de CNT. Apenas alguns trabalhos, utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{4,9} e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)¹⁰ estão disponíveis. Apesar da alta sensibilidade das técnicas analíticas, o procedimento de preparo de amostras já utilizado na literatura, tal como digestão ácida assistida por microondas^{4,9} ou combustão induzida por microondas¹⁰ são lentos, minuciosos e de alto custo instrumenta, além de resultar em diluição do analito. Outras técnicas de preparo de amostra, tais como extração em meio aquoso⁹, apesar de rápidas e baixo custo não apresentam resultados confiáveis.

Neste trabalho serão desenvolvidas metodologias por meio de ET AAS para a determinação de metais Cd e Pb em CNT, haja visto que os mesmos são usualmente encontrados em níveis traço e possuam alta toxicidade, além de ser considerados bioacumulativos.¹¹ Portanto, torna-se necessário quantificá-los, visto que por estarem agregados à superfícies nanoestruturadas dos CNT, os mesmos podem ameaçar a saúde dos seres vivos e o meio ambiente, além de limitar e comprometer algumas aplicações dos CNT.⁴

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanotubos de carbono (CNT)

Os CNT são conceituamente constituídos de uma folha de grafite enrolada em forma cilíndrica.¹² A síntese de CNT é geralmente atribuída a Sumio Iijima através de um processo similar ao utilizado para os *fulerenos*, estes descobertos e sintetizados por Kroto e colaboradores em 1985.¹²

Os CNT apresentam-se sob três morfologias diferentes. A primeira, descrita por Iijima em 1991, apresenta múltiplas folhas de grafite em forma cilíndrica, conhecido como CNT de paredes múltiplas (MWCNT).¹² A segunda forma caracteriza-se como apenas uma folha de grafite e conhecida como CNT de parede simples (SWCNT), sintetizada em 1993 simultaneamente por Iijima¹³ e Bethune.¹⁴ Um tipo especial de MWCNT é o chamado DWCNT, conhecido como nanotubo de carbono de parede dupla.¹²

Atualmente, os CNT são sintetizados de várias formas diferentes e novas pesquisas para o aprimoramento dos processos de síntese são cada vez mais publicadas na literatura. No entanto, existem três processos de sínteses clássicos e comumente usados, sendo eles: i) descarga por arco, que foi o método utilizado por Iijima na síntese dos primeiros CNT¹³; ii) ablação por laser, outro método bastante usado principalmente para a síntese de *fulerenos*, porém foi adaptado para os CNT¹⁵; iii) decomposição química de vapor, este é o método mais utilizado hoje, por possuir o custo mais baixo e possibilitar um maior controle dos parâmetros que guiam a morfologia do CNT.¹⁵

Em todos os métodos de síntese de CNT, é indispensável o uso de catalisadores metálicos, tais como, Ni, Fe, Co, Y, Mo e até mesmo minérios como zeólitas, alumina e outros que surgem como ferramentas essenciais para os mecanismos de crescimento do CNT.¹⁵

Devido ao uso de catalisadores metálicos em todos os métodos de síntese de CNT, os mesmos devem passar por processos de purificação, no qual utiliza-se geralmente tratamento com ácidos fortes, a fim de garantir a eliminação de impurezas metálicas dos CNT.¹⁶

Com o crescente mercado da nanotecnologia, no qual os CNT estão inclusos, é cada vez mais notório o surgimento de novas funcionalizações e

aplicações para estes nanomateriais, devido principalmente a suas características eletrônicas, estruturais e mecânicas.⁸

Pesquisas recentes já relataram a funcionalização dos CNT, por meio da adsorção de moléculas ou átomos na parede dos mesmos^{17,18}, ou adsorção de grupos químicos como COOH.¹⁹ No trabalho de Zhang et al,¹⁸ por exemplo, alguns metais de transição, como Ti, Pd, Mn e Fe, são adsorvidos na parede dos CNT de forma que átomos ou moléculas que antes não interagiam com os CNT, agora possam interagir com os tubos funcionalizados.

Desta forma, abre-se a possibilidade de uso dos CNT como armazenadores de combustíveis através do armazenamento de H₂ em células de hidrogênio, ou até mesmo como removedores de moléculas tóxicas como CO e CO₂.²⁰

Os CNT, por meio de suas propriedades características e pela funcionalização de sua estrutura geram um grande número de aplicações, como o uso em sensores biológicos²¹ para fins de monitoramento de níveis de glicose no sangue. Na área de computação, os CNTs são usados como semicondutores de alta eficiência e por fim, na área têxtil, através de novos tecidos que contenham CNT em sua estrutura, os chamados tecidos eletrônicos.²²

Outra aplicação desenvolvida por pesquisadores brasileiros inclui a incorporação dos CNT no cimento, tornando-o mais resistente.²³ Existe, ainda, um estudo de incorporação dos CNT em polímeros, que resulta em um aumento da resistência mecânica e térmica do polímero, permitindo seu uso com maior eficiência em processos de extração de petróleo.²⁴

Contudo, devido ao grande número de aplicações dos CNT, juntamente com o problema do impacto ambiental que os mesmos trazem, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas a fim de quantificar e caracterizar os CNT sintetizados em relação à pureza dos mesmos, pois é sabido que impurezas metálicas oriundas dos catalisadores usados nos processos de síntese podem interferir nas aplicações dos CNT.

A maioria das análises dos CNT reportam uso de técnicas como análise termogravimétrica, microscopia de transmissão eletrônica, espectroscopia Raman e espectroscopia de fluorescência de raios-X. Apesar da eficiência destas técnicas, apenas informações gerais sobre a presença de impurezas podem ser

obtidas, não informando sobre o conteúdo de metais específico de metais e/ou sobre suas concentrações, particularmente a níveis traço.²⁵

Existem poucos trabalhos na literatura que buscam quantificar metais residuais presentes nos CNT. Recentemente, Cocco¹⁰ determinou elementos traço em CNT por ICP OES utilizando três tipos de preparo de amostras: pirólise, digestão com auxílio de microondas e combustão assistida por microondas. Ge et al,³ utilizando digestão ácida das amostras determinou metais residuais a níveis de traço utilizando ICP-MS.

Em um trabalho mais recente, Yang et al.⁹ utilizaram três técnicas de preparo de amostras: extração com água, extração ácida (HNO₃ 1%) e digestão ácida com auxílio de microondas. No mesmo trabalho foram comparadas três técnicas distintas (ICP-MS, ICP OES e análise por ativação de nêutrons, ou INAA), e os melhores resultados foram obtidos utilizando ICP-MS e ICP OES, evidenciando a necessidade de metodologias analíticas sensíveis e precisas.

Borges²⁶, em recente pesquisa, utilizou espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e análise direta de sólidos (SS-HR-CS AAS) para determinar Ag, Cr, Co, Ni e Pb em amostras de CNT. Na literatura já é possível encontrar alguns trabalhos que estão desenvolvendo metodologias analíticas para a determinação de halogênios como Cl, Br, F e I , utilizando cromatografia iônica.²⁷

2.2 Cádmio e Chumbo: importância e toxicidade

Os metais estão presentes nas mais diferentes formas de produtos, assim como nos CNT. Os metais utilizados como catalisadores nos processos de síntese de CNT podem apresentar efeitos tóxicos, como Cd e Pb.

O Cd é um metal macio, dúctil, branco-acizentado, relativamente raro na natureza. Geralmente, o mesmo é encontrado associado a minérios de sulfeto de zinco, cobre e chumbo, sendo amplamente usado em baterias, pigmentos e ligas metálicas.¹¹

As principais formas de contaminação por Cd são por via respiratória e pelo alimentos ingeridos. A exposição prolongada a este metal pode causar sérios problemas respiratórios; no entanto, os órgãos mais sensíveis a esta exposição são os rins. Alguns estudos já foram realizados com ratos relatando o aparecimento de

tumores na presença de excesso de Cd. Outro estudo relatou que o Cd pode provocar alterações no DNA de células animais, evidenciando dessa forma o caráter genotóxico deste metal.²⁸

A Agência Internacional para Pesquisas sobre o Câncer (IARC) classifica o Cd como substância Classe 1, cancerígeno a seres humanos. A agência de proteção ambiental dos EUA (EPA) classifica o Cd como um dos 53 produtos químicos ditos como persistentes, tóxicos e bioacumulativos.²⁹

O Pb é um metal branco-azulado, macio, dúctil, maleável. Geralmente, o Pb é encontrado em minérios associado a íons sulfeto. Por ter um ponto de fusão relativamente baixo, em torno de 327 °C, pode ser facilmente moldado e trabalhado. Desta forma, pela facilidade em se trabalhar com o chumbo, este foi usado exaustivamente na antiguidade na construção de edifícios e na fabricação de armamentos, entre outros. Hoje em dia o Pb ainda é utilizado na indústria da construção de materiais, em ligas metálicas, e ainda em armamento bélico.¹¹

A toxicidade do Pb já é bem conhecida, sendo que a principal fonte de contaminação humana se dá por via oral. A maior parte do chumbo presente no organismo humano encontra-se na corrente sanguínea. No entanto, como o Pb é bioacumulativo, o mesmo invade também órgãos como o cérebro. O Pb pode, ainda, acumular-se no tecido ósseo, no qual substitui o cálcio por possuir similaridade no tamanho.¹¹

Estudos evidenciam que fetos e crianças são os grupos de maior risco pela contaminação por Pb, visto que os mesmos absorvem um maior percentual de Pb na dieta. O principal risco do chumbo com relação às crianças diz respeito a distúrbios neurológicos, levando, por exemplo a problemas cognitivos.¹¹

2.3 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica largamente difundida e estudada, sendo que baseia no fenômeno de absorção de radiação em uma frequência específica por átomos no estado gasoso, gerando um sinal analítico que corresponde à concentração do analito presente na amostra.³⁰

Cada elemento químico possui uma energia específica necessária para promover um elétron de um nível menos energético para um nível mais energético.

No entanto, apenas algumas destas transições são permitidas, e estas transições definem o espectro de absorção específico para cada elemento.³⁰

Por volta dos anos 1950, Alan Walsh começou a demonstrar interesse pela AAS, e propôs o desenvolvimento de um instrumento para medir a absorção de radiação específica por átomos no estado gasoso. O instrumento proposto utilizava basicamente uma chama linear de pré-mistura para atomizar a amostra, um monocromador para promover dispersão espectral da radiação e selecionar a linha de interesse, e um detector juntamente com amplificador para a detecção e amplificação do sinal analítico.³⁰

Como fonte de radiação, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco, que constituem-se basicamente de um cátodo construído com o elemento de interesse e um ânodo constituído, usualmente de tungstênio. Átomos excitados do elemento de que é constituído o cátodo são formados a partir da formação de um plasma no interior da lâmpada, decorrente da aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e o ânodo. Como consequência, as linhas espectrais do elemento de interesse são emitidas.³⁴

Um monocromador de média resolução separa a linha analítica das demais linhas emitidas pela fonte de radiação. Ao chegar no detector, que normalmente é um tubo fotomultiplicador, a energia radiante é convertida em pulso elétrico, e o sinal é amplificado e convertido em absorvância.³⁰

Na técnica de AAS, a medida da absorção específica do analito pode ser acompanhada da medida da atenuação da intensidade de radiação, chamada comumente de *fundo*. O fundo espectral pode ser causado por vários motivos, que incluem absorção molecular, sobreposição de linhas atômicas, devido a presença de algum elemento concomitante, ou devido ao espalhamento de radiação por partículas.^{34,35}

Com a finalidade de garantir que apenas a absorção atômica será processada, foram criados sistemas de correção de fundo para subtrair a absorção do fundo da absorção total. Os corretores de fundo disponíveis comercialmente em AAS são: (i) corretor de fundo por fonte contínua, geralmente utilizando uma lâmpada de deutério, (ii) corretor por pulso de alta corrente e (iii) corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. Nos três casos a absorção atômica líquida é calculada através da diferença entre a absorção total e a absorção do fundo.^{30,31}

Todos os três sistemas apresentam razoável eficiência quando o fundo é contínuo: entretanto, quando o fundo não é contínuo, chamado de fundo estruturado, pode-se ter problemas que resultam em erros de correções afetando a medida de absorção atômica.^{30,31}

No sistema com lâmpadas de deutério, o corretor calcula uma média da absorção da radiação sobre a faixa espectral monitorada, que geralmente não condiz com a absorção real do fundo estruturado na linha analítica. Desta forma a uma correção ineficiente e, conseqüentemente, uma medida errônea de absorção atômica é obtida.³⁰

O sistema mais eficiente para correção de fundo é o sistema que utiliza o efeito Zeeman, no qual, dependendo da configuração, a absorção total e a 'absorção' de fundo são medidas exatamente no mesmo comprimento de onda, sobre a mesma faixa espectral, o que faz com que a correção do fundo consegue ser mais eficiente.³⁰

A técnica de AAS possui vantagens e desvantagens, que incluem robustez e simplicidade, alta especificidade, seletividade e sensibilidade. Algumas limitações, entretanto, são inerentes a técnica, como o uso de fontes de radiação específica para cada analito e a necessidade de um corretor de fundo, o que aumenta o custo instrumental, além da possibilidade de determinação de apenas um analito por vez, dificultando análises de rotina.³⁰

2.3.1 Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

Com o passar dos anos, após a consolidação da técnica desenvolvida por Alan Walsh, outro pesquisador, Boris V. L'vov, desenvolveu em 1959 uma alternativa ao atomizador utilizado até aquele momento, no caso a chama de pré-mistura, propondo uma técnica que utiliza um tubo de grafite aquecido, na qual a amostra era introduzida e procedia-se a análise.³⁰

Nascida, então, a AAS com atomização eletrotérmica (ET AAS). OS atomizadores eletrotérmicos (associados, aqui a fornos de grafite) sofreram diversas modificações desde então, e hoje são ferramentas usuais de muitos laboratórios que utilizam AAS. Uma das vantagens da técnica é o fato de consumir apenas alguns microlitros (em geral, 5-50 μL) ou miligramas de amostra com um aproveitamento total da amostra inserida no atomizador.³⁰ Além disso, o tempo de residência do

analito no caminho óptico é cerca de três ordens de grandeza superior ao observado com atomização em chama, o que faz com que a técnica de ET AAS seja proporcionalmente mais sensível. Devido à grande sensibilidade da técnica, é possível fazer determinações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que na chama o limite de detecção situa-se da ordem de mg L^{-1} , e o consumo de amostra é muito maior do que no forno de grafite.³⁰

Na técnica de ET AAS, antes da etapa de atomização a amostra é submetida a um programa de temperatura que visa separar os concomitantes do analito. Programas típicos de temperatura incluem etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza.

A secagem, ocorre geralmente a uma temperatura próxima à temperatura de ebulição do solvente, com a finalidade de eliminá-lo. Temperaturas típicas para essa etapa são de 90-120 °C para soluções aquosas. A segunda etapa consiste na etapa de pirólise, que tem como finalidade eliminar a matriz da amostra sem que ocorra perda do analito. Para isto, otimiza-se a temperatura por meio de uma curva de pirólise (absorvância integrada em função da temperatura), a fim de se obter a máxima temperatura sem perda de sinal do analito, mantendo-se a temperatura de atomização constante. A temperatura de atomização é otimizada por uma curva de atomização (absorvância integrada em função da temperatura), de maneira similar à utilizada para a construção da curva de pirólise. Porém, neste caso o analito deve ser atomizado sob a menor temperatura que permita o maior e/ou melhor sinal possível, com o compromisso de preservar o tubo de grafite, evitando temperaturas altas que diminuam com a vida útil do tubo. Esta otimização é feita com a temperatura de pirólise constante e com a ausência do fluxo do gás interno inerte.³⁰

A última etapa consiste na limpeza do tubo, que ocorre em uma temperatura elevada e deve garantir que nenhum resquício de matriz ou analito permaneçam no forno de grafite.³⁰

Um importante artifício para garantir bons resultados nas determinações é o uso de modificadores químicos, que a rigor é uma estratégia para tornar o analito menos volátil ou a matriz mais volátil, garantindo assim uma separação eficiente entre o analito e os concomitantes da amostra antes da etapa de atomização. A maioria dos modificadores químicos empregados são metais do grupo da platina.^{30,31,32}

Os primeiros tipos de modificadores podem ser adicionado em solução, é o modificador químico em solução, sendo introduzidos juntamente com a amostra no tubo de grafite. O representante mais comum dos modificadores em solução é a mistura de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, conhecido como 'modificador universal', que é capaz de estabilizar um grande número de elementos em diferentes matrizes. No entanto, o uso dessa mistura pode gerar fundo na análise, e pode-se preferir o uso apenas de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, que não gera esse fenômeno.³⁰

Outro procedimento de modificação química inclui, os chamados modificadores químicos permanentes, que são depositados em altas concentrações pela aplicação de um programa de temperatura, sendo os metais do grupo da platina e elementos formadores de carbeto (W, Nb, Ta, Th e Zr) os mais utilizados.

Diversos trabalhos na literatura descrevem a investigação da eficiência dos modificadores químicos em ET AAS, incluindo a aplicação a amostras como carvão,³³ amostras biológicas,³⁴ sedimentos de rio³⁵ e sedimentos marinhos³⁵, entre outros.

2.4 Análise de sólidos em suspensão

A análise de sólidos em suspensão é uma técnica largamente usada e já bem difundida na literatura. A mesma baseia-se em manter um sólido finamente dividido suspenso em um meio líquido. A análise de sólidos por suspensão é uma alternativa interessante aos procedimentos usuais de digestão, visto que diminui o tempo de preparo de amostra e o risco de contaminação, além de requerer equipamentos requeridos mais simples que os usados em procedimentos de digestão.^{36,37}

A análise de sólidos por suspensão combina vantagens da análise direta de sólidos, como o menor número de etapas durante o preparo da amostras, diminuindo o risco de contaminação e/ou perda de analito durante o preparo, e vantagens da análise de líquidos em solução, como a possibilidade do uso de microvolumes, diluição da amostras e automatização da análise.^{36,37}

Entretanto, algumas parâmetros devem ser controlados para garantir a eficácia da técnica, tais como a homogeneização e estabilização da suspensão, o tamanho médio das partículas e o meio de preparo das suspensões, que podem favorecer a extração parcial do analito para a fase líquida.³⁶

A homogeneização e estabilização da suspensão pode ser considerada uma das etapas mais críticas da técnica. A homogeneização deve ser realizada imediatamente antes da análise, para garantir a representatividade da alíquota inserida no atomizador.³⁷ A homogeneização pode ser obtida mecanicamente e com dispositivos como agitadores magnéticos, misturadores por efeito vortex, borbulhamento de gás e agitadores ultra-sônicos.³⁰ Associado ao uso de agitadores mecânicos, o emprego de agentes estabilizantes tais como Triton X-100 e glicerol contribui para a homogeneização da suspensão.³⁸ A necessidade do uso de estabilizantes decorre da taxa de sedimentação do material suspenso. O material sólido sofre sedimentação provavelmente pela sua natureza hidrofóbica, sendo que com o aumento da viscosidade do meio diluente e diminuição do diâmetro das partículas a taxa de sedimentação diminui.³⁹

O tamanho das partículas é outro ponto delicado na análise por suspensão, visto que partículas menores melhoram a recuperação quantitativa do analito, uma vez que partículas maiores (diâmetro $\geq 100 \mu\text{m}$) dificultam a homogeneização da suspensão e a eficiência da pipetagem.³⁶

Além disso, a extração parcial do analito da amostra é desejável, sendo que geralmente é usado meio ácido para assegurar maior extração e estabilidade do analito na fase aquosa.³⁶

Diversos trabalhos na literatura relatam a eficiência da técnica de análise de sólidos em suspensão. Silva et al.⁴⁰ obtiveram resultados satisfatórios na determinação de elementos traço em amostras de carvão por ET AAS. Borges et al.⁴¹ determinaram As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão por ICP-MS utilizando análise por suspensão, e obtiveram excelentes resultados para calibração externa com padrões aquosos.

Dobrowolski⁴² determinou Tl em amostras de sedimentos e solos por análise de sólidos por suspensão em ET AAS, mostrando que a técnica é precisa e exata. Botelho et al.³⁷ comparou a técnica de análise de sólidos em suspensão com a digestão por microondas na determinação de elementos traço em amostras de carbonáceos por ET AAS, mostrando que a análise por suspensão leva a ótimos resultados, sendo suficientemente precisa e exata, além de mais simples e rápida do que a digestão por microondas.

Desta forma, a técnica de análise por suspensão evidencia-se como uma alternativa simples e capaz de gerar resultados confiáveis e precisos,

constituindo-se, portanto, em uma alternativa interessante para a análise de amostras de CNT.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um método simples, rápido e eficiente para determinar Cd e Pb em amostras de CNT, utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e análise de sólidos por suspensão.

3.1 Objetivo específicos

- Otimizar o programa de temperatura do forno de grafite para padrão aquoso e amostras por meio de curvas de pirólise e atomização
- Investigar o uso de modificadores químicos permanentes e em solução
- Avaliar a eficiência do uso de padrões aquosos para calibração
- Determinar e quantificar Cd e Pb por ET AAS
- Avaliar a exatidão do método por meio da comparação de resultados com os obtidos por técnicas alternativas e por testes de adição e recuperação

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

Para a realização das medidas foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 100 (*Perkin-Elmer*, Norwalk, CT, E.U.A.) conectado a computador equipado com o *software* WinLab. O instrumento é equipado também com atomizador em forno de grafite HGA-800 aquecido longitudinalmente, um amostrador automático AS-72 e para correção de fundo foi utilizada uma lâmpada de deutério. Argônio com 99,996% de pureza (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de proteção e purga. Uma lâmpada de catodo oco (*Perkin-Elmer*, EUA) foi utilizado como fonte de radiação para o Cd com uma corrente aplicada de 6 mA. A linha analítica de 228,8 nm foi utilizada para todas as determinações de Cd com uma fenda espectral de 0,7 nm. Uma lâmpada de catodo oco (*Perkin-Elmer*, EUA) foi utilizada como fonte de radiação para Pb com uma corrente aplicada de 10 mA. A linha analítica de 283,3 foi utilizada para todas as determinações de Pb, fenda espectral de 0,7 nm.

Alíquotas de 20 µL das suspensões e soluções de calibração foram inseridas no forno a cada leitura, e a absorvância integrada foi utilizada em todas as medidas. As amostras e soluções aquosas inseridas no forno foram, então, submetidas ao programa de temperatura da Tabela 1, visando à determinação de Cd e Pb.

Tabela 1 – Programa de temperatura para determinação de Cd e Pb nas amostras de CNT.

<i>Etapas</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Rampa</i> (°C s⁻¹)	<i>Permanência</i> (s)
<i>Secagem</i>	90	10	10
<i>Secagem</i>	120	10	15
<i>Pirólise</i>	500 ^a , 800 ^b	10	20
<i>Atomização</i>	1600 ^a , 2000 ^b	0	5 ^a , 7 ^b
<i>Limpeza</i>	2100 ^a , 2400 ^b	1	5

^aTempo/temperatura utilizada para Cd; ^bTempo/temperatura utilizado para Pb

Foi usado Ir como modificador químico permanente para um aumento da estabilidade térmica do analito em questão. O bom desempenho do Ir comprovado na literatura foi um fator relevante para a escolha do mesmo neste trabalho.³³

O programa de temperatura utilizado para a deposição do modificador permanente Ir no tubo de grafite por ser visualizado na Tabela 2.

Para a deposição de 300 µg, 10 injeções de 30 µL da solução contendo 1000 mg L⁻¹ foram realizadas e o programa de temperatura da Tabela 2 foi aplicado após cada injeção.

Tabela 2 – Programa de temperatura utilizado para a deposição do modificador permanente Ir

<i>Etapas</i>	<i>Temperatura</i> (° C)	<i>Rampa</i> (° C s ⁻¹)	<i>Permanência</i> (s)
<i>Pirólise</i>	110	10	50
<i>Pirólise</i>	160	1	30
<i>Auto Zero</i>	20	1	15
<i>Atomização</i>	1000	0	5
<i>Limpeza</i>	2000	1	5

4.2 Reagentes, amostras e soluções

Padrões de Cd 10,00 mg L⁻¹ e 9,44 mg L⁻¹ para Pb (*Merck*, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados. Para a preparação das amostras e soluções de calibração foi utilizado HNO₃ 65% m/m (*Merck*) bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição. Uma solução de Pd(NO₃)₂ 10 g L⁻¹ (*Merck*) foi utilizada como modificador químico em solução. O modificador químico permanente foi depositado a partir de uma solução de 1000 mg L⁻¹ de Ir (*Fluka*, Buchs, Suíça). A água destilada e desionizada a uma resistividade específica de 18,2 MΩ cm foi proveniente do purificador Milli-Q (*Millipore*, Bedford, MA, EUA).

As amostras de nanotubos de carbono de parede simples foram sintetizadas no *National Research Council* (Ottawa, Canadá) utilizando um reator

de plasma, e de nanotubos de carbono de parede múltiplas sintetizadas na *Unicamp (Campinas, Brasil)*.

4.3 Procedimento experimental

Inicialmente as amostras de CNT foram colocadas em um moinho de bolas a uma frequência de 20 Hz por 10 minutos para a redução da granulometria. E em seguida, foram passadas em uma peneira com malha de poliéster seletiva a partículas com diâmetro $\leq 77 \mu\text{m}$. Em seguida, foram pesados 50 mg das amostras, que foram adicionadas de HNO_3 bidestilado suficiente para garantir uma concentração final de $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. A amostra então foi avolumada com água desionizada até 5 mL e submersa em banho de ultra-som por 30 minutos, para a homogeneização da suspensão e aumento da extração parcial do analito para a fase aquosa e submetidas a análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos para os CNT iniciaram-se com a avaliação das curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em padrões aquosos e amostras de SWCNT e MWCNT, com a finalidade de estudar a estabilidade térmica desses analitos. Estudos com modificadores químicos sob a forma permanente (Ir) e em solução (PdNO_3) foram realizados, a fim de comparar a eficiência dos mesmos com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica do analito e eliminar mais eficientemente a matriz na etapa de pirólise, proporcionando temperaturas mais adequadas para essa etapa.

Nas otimizações das curvas de pirólise e atomização, foi observado que para ambas as amostras devido ao grande caráter hidrofóbico dos CNT, os mesmos possuíam grande afinidade com os agentes estabilizantes como Triton X-100 usados comumente em amostras sob a forma de suspensão, formando uma mistura heterogênea das fases. Este fato dificultava a homogeneização imediata que era feita antes de cada vez que a amostra era introduzida no forno de grafite. Por esse motivo o uso de agentes estabilizantes foi descartado do preparo da suspensão.

Outro fato observado foi a forte interação das amostras de CNT com os frascos de polipropileno, devido a características hidrofóbicas de ambos. Por esta razão um pouco da amostra era perdida devido a forte interação da mesma com a parede do frasco. Uma alternativa para diminuir este fenômeno, que poderá ser feita em estudos posteriores, seria o uso de algum composto que interagisse com o frasco e não com as amostras de CNT.

5.1 Curvas de pirólise e atomização para Cd

Para a obtenção das curvas de pirólise e atomização para soluções aquosas de Cd, foi preparada uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito em HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. O volume de solução introduzida no forno de grafite foi de $20 \mu\text{L}$, correspondendo a uma massa de 20 pg de Cd. O mesmo estudo das otimizações da temperatura de pirólise e atomização foi realizado para as amostras de CNT

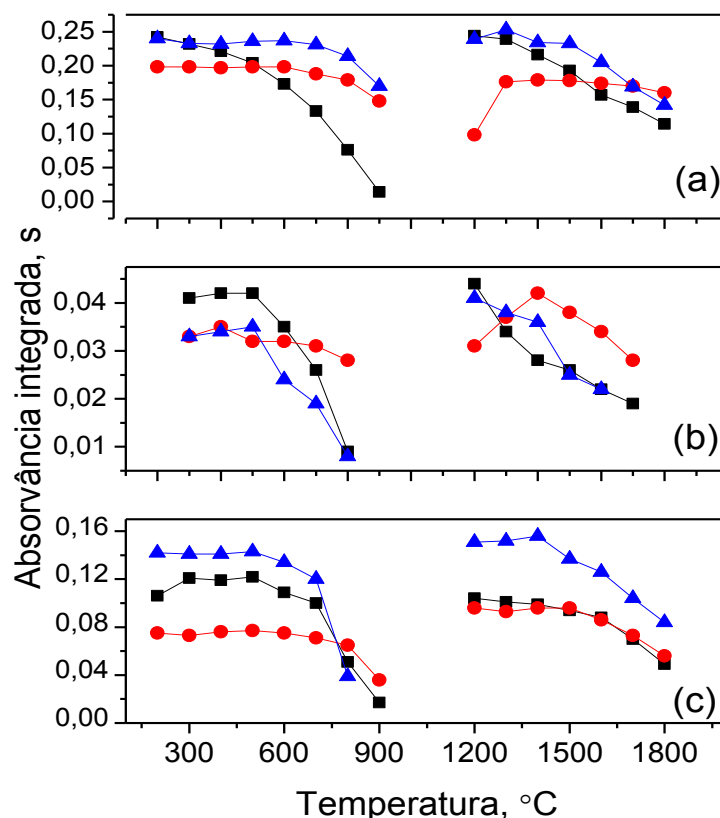


Figura 1 – Curvas de pirólise e atomização para (a) solução aquosa 20 pg de Cd, (b) MWCNT e (c) SWCNT em HNO_3 0,7 mol L^{-1} sob a forma de suspensão, com e sem o uso de modificadores. Temperatura de atomização de 1600 °C para ambas amostras e solução aquosa. ■ Sem modificador; ● $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 15 µg; ▲ Ir 300 µg.

Com visto na Figura 1, pode-se observar que o sinal para Cd sem modificador químico decresce a partir de 200 °C não apresentando estabilidade térmica para o analito na solução aquosa, e a partir de 500 °C para a amostra de MWCNT. A estabilização térmica obtida para o Cd na amostra de MWCNT foi também observada na amostra de SWCNT, em que o sinal analítico permaneceu estável até a temperatura de 500 °C, demonstrando um comportamento semelhante ao das curvas de pirólise realizadas com os modificadores químicos $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e Ir. Contudo, este fenômeno pode estar atrelado ao fato da ação de algum concomitante da amostra que atua como um modificador químico natural, visto que é conhecido

que esta amostra possui uma grande quantidade de impurezas particularmente metálicas, capazes de atuar como modificadores.

Nas curvas de pirólise utilizando modificador químico, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em solução e Ir sob a forma permanente, pode-se visualizar que ambos modificadores exerceram efeitos semelhantes para Cd em solução aquosa nas amostras de SWCNT, garantindo uma estabilização térmica do analito até temperaturas de 600 e 500 °C, respectivamente.

Para a amostra de MWCNT, foi evidenciada uma estabilidade térmica maior para as curvas de pirólise utilizando o modificador químico em solução $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, em comparação com o modificador químico sob a forma permanente Ir, embora seja uma diferença pouco pronunciada.

Devido ao melhor desempenho do modificador em solução $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, na amostra de MWCNT, optou-se por utilizar este modificador nas determinações de Cd.

As temperaturas de atomização, nas quais a sensibilidade analítica foi maior para o Cd foram em 1300 °C e 1400 °C, com o uso do $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e Ir, respectivamente. Porém estas temperaturas mais baixas resultam em sinais transientes alargados, como decorrência de uma reação mais lenta de atomização, o que pode comprometer a precisão das medidas. Este efeito não foi observado em temperaturas maiores, e a temperatura de 1600 °C, foi selecionada para medidas posteriores.

Com relação a otimização do programa de temperatura para as amostras de CNT, é relevante evidenciar que não se notou a presença de fundo nas leituras, mesmo para baixas temperaturas de pirólise, o que evidencia a inexistência de interferências espectrais. Acredita-se que a matriz não é volátil, devido ao alto grau de impureza (carbono amorfo e resíduos sólidos).²⁶

As temperaturas de compromisso de 500 °C e 1600 °C como temperaturas de pirólise e atomização do Cd, respectivamente, foram utilizadas para a análise das amostras.

5.2 Curvas de pirólise e atomização para Pb

Para a obtenção de curvas de pirólise e atomização para um padrão aquoso de Pb, assim como foi feito com o Cd, foram preparadas soluções aquosas, porém na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. O volume de solução introduzido no forno de grafite foi de $20 \mu\text{L}$, correspondendo a uma massa de $0,4 \text{ ng}$ de Pb. Assim como realizado para o Cd, o comportamento térmico foi avaliado, para a solução aquosa e para as amostras SWCNT e MWCNT, sem e com $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e Ir como modificadores. As curvas de pirólise e atomização podem ser observadas na Figura 2.

Nas curvas de pirólise para o Pb na ausência de modificadores químicos, pode-se observar na Figura 2, que o analito é termicamente estável até temperaturas de 400°C e 500°C , respectivamente

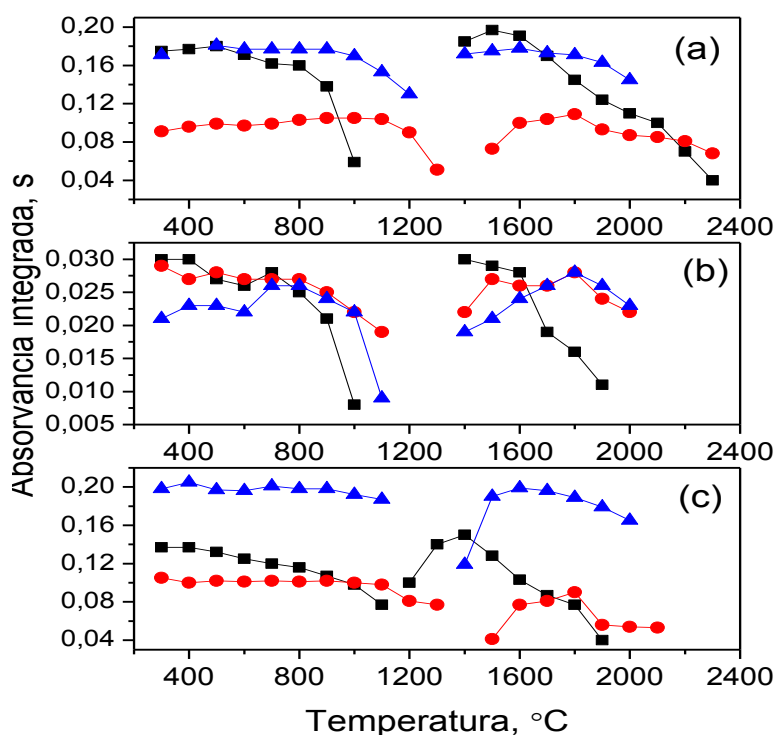


Figura 2 – Curvas de pirólise e atomização para (a) solução aquosa 4 ng de Pb, (b) MWCNT e (c) SWCNT em HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ sob a forma de suspensão, com e sem o uso de modificadores. Temperatura de atomização de 1800°C em ambas as amostras e na solução aquosa. ■ Sem modificador; ● $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ $15 \mu\text{g}$; ▲ Ir300µg.

Comparando a eficácia de atuação de ambos os modificadores químicos, pode-se observar na Figura 2 que tanto $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ quanto Ir conseguiram aumentar a estabilidade térmica do Pb. No entanto, houveram diferenças nas temperaturas ótimas atingidas, para solução aquosa a temperatura máxima de pirólise do Pb foi de 1000 °C e 900 °C, para os modificadores químicos, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e Ir, respectivamente. Para as amostras de SWCNT e MWCNT, as temperaturas máximas atingidas foram iguais para ambos modificadores químicos, sendo elas, 900 °C e 800 °C, respectivamente.

As curvas de atomização para o Pb, assim como para o Cd, apresentaram sensibilidades maiores em temperaturas mais baixas, porém pelo mesmo motivo de perfis alargados, a escolha de temperaturas mais altas, favorecendo perfis de absorção mais definidos, tornou-se necessária. Desta forma a temperatura de atomização do Pb escolhida foi de 2000 °C para ambos os modificadores.

Assim como para o Cd, não foi observado fundo nas análises. Desta forma, a partir da otimização do programa de temperatura para o Pb, tem-se que as condições de compromisso foram determinadas com 800 °C e 2000 °C, para as temperaturas de pirólise e atomização, respectivamente, utilizando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.

5.3 Estudo da influência do tempo de extração

Foram feitos alguns estudos de tempo de extração, a fim de analisar a influência do mesmo em relação às análises. Da literatura, entende-se que quanto maior o tempo de permanência de uma suspensão, maior será a concentração de analitos extraídos para a fase aquosa.³⁰ Também devido à natureza hidrofóbica da matriz, suspeitou-se que com a interação da mesma com os frascos de polipropileno parte dos analitos ficariam retidos no frasco, e isto poderia comprometer a análise.

Desta forma, foi realizada uma análise da influência do tempo de extração para os analitos nos CNT, utilizando o programa de temperatura otimizado para Cd e Pb. Para efeitos de comparação o mesmo estudo foi realizado em soluções aquosas de Cd e Pb, de modo a assegurar a inexistência de respostas diferentes do instrumento nos diferentes dias de análise.

As suspensões de SWCNT, MWCNT e soluções aquosas de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, respectivamente, foram preparadas e então a absorvância integrada foi determinada na presença do modificador químico, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, imediatamente após o preparo e após um tempo de espera de 24 horas e 48 horas. Os resultados podem ser visualizados na Figura 3.

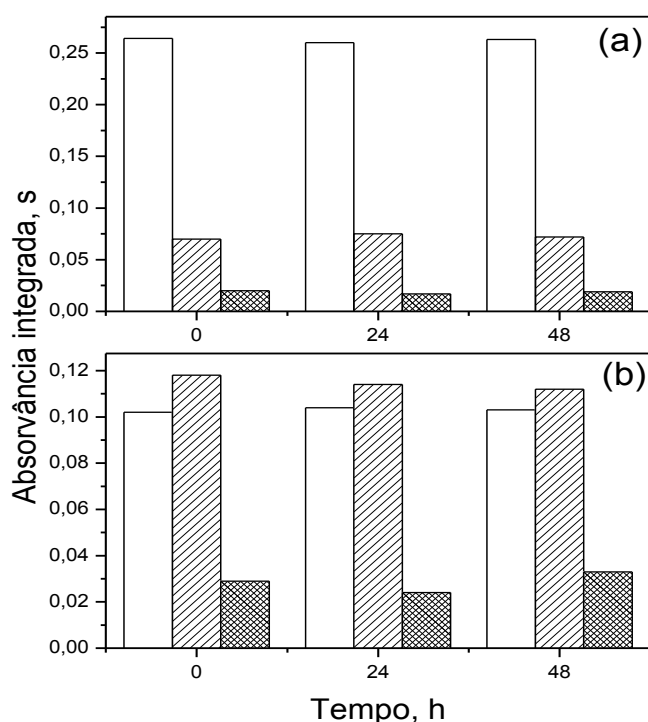





Figura 3 – Estudo do tempo de extração para (a) 20 pg de Cd e (b) 4 ng de Pb em solução aquosa e amostras de SWCNT e MWCNT em HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$.  Solução aquosa;  SWCNT;  MWCNT.

Como pode ser visualizado na Figura 3, o tempo de extração não alterou sinal de absorvância integrada, sendo que as diferenças observadas em diferentes dias encontram-se nos limites de precisão da técnica. Desta forma, pode-se evidenciar, apesar da natureza hidrofóbica dos CNT, que a homogeneização dos frascos antes das leituras consegue retirar os analitos que possam estar aderidos no frasco. Portanto, para garantir medidas precisas, é necessário a homogeneização dos frascos logo ao começo da rotina das análises, além da homogeneização imediata no próprio frasco do amostrador automático antes de cada ciclo lido.

Outra questão evidenciada é referente à maior extração de analitos, em um maior tempo de permanência da suspensão. O estudo mostra que não há diferenças significativas de sinal analítico com um tempo maior de permanência da suspensão, desta forma, pode-se concluir que a análise pode ser realizado logo após o preparo da suspensão, tornando a técnica mais ágil, já que a extração acontece imediatamente após o preparo das suspensões.

5.4 Parâmetros de mérito e resultados

Uma vez otimizado o programa de temperatura, as determinações de Cd e Pb passaram a ser o foco de interesse. Uma curva de calibração foi construída utilizando padrões aquosos e as concentrações de Cd e Pb foram determinadas para as amostras de SWCNT e MWCNT.

A faixa de trabalho utilizada foi de 4 a 40 pg para o Cd e 0,2 a 1,0 ng para o Pb. Tendo em vista que os analitos determinados para ambas as amostras de CNT apresentaram valores chegando a níveis traço, é importante saber qual é menor valor que pode ser detectado.⁴³ O limite de detecção (LD) é a menor quantidade que pode ser detectada, sendo este calculado considerando-se três vezes o desvio padrão de 10 leituras do branco da amostra dividido pela inclinação da curva de calibração proposta.

Outro parâmetro de mérito importante é o limite de quantificação (LQ),. O LQ, por sua vez, foi calculado como três vezes o valor do LD.⁴⁴ Os parâmetros de mérito encontram-se relacionados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de mérito para determinação de Cd e Pb por ET AAS em CNT preparados sob a forma de suspensão utilizando calibração contra padrões aquoso e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.

	Cd	Pb
<i>Sensibilidade</i>	0,00859 s pg^{-1}	0,3315 s ng^{-1}
<i>Coef. de Correlação</i>	0,9907	0,9973
<i>LD</i>	0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$	0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$
<i>LQ</i>	0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$	0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$
<i>Faixa de trabalho</i>	4 - 40 pg	0,2 -1 ng

Para a verificação da exatidão de um método proposto, pode-se utilizar materiais de referencia certificados (CRM), que possuam um valor de concentração definido e uma incerteza associada. Quando o valor obtido for estatisticamente concordante com o valor certificado pelo CRM para o elemento de interesse, o método pode ser considerado, em geral, exato. No entanto, com a ausência de CRM para CNT, foi realizada a comparação dos valores obtidos por ET AAS com valores determinados por SS-HR-CS AAS para o Pb, em um trabalho anterior.²⁶ Para a verificação da exatidão do método proposto para o Cd, fez-se necessária a utilização de testes de adição e recuperação, no qual uma quantidade conhecida da solução padrão contendo o analito é adicionada à amostra. As absorvâncias antes e depois da adição são medidas e posteriormente usadas para a determinação da concentração do analito na amostra.⁴⁴

Para o método de recuperação foram adicionadas concentrações de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução aquosa de Cd. Os resultados obtidos para o Cd são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd nas amostras de CNT preparadas sob a forma de suspensão utilizando calibração com padrões aquosos, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador e ET AAS.

Amostra	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Adicionado (pg)	Recuperado (%)
SWCNT	$0,031 \pm 0,002$	0	-----
	$0,070 \pm 0,005$	10	90
MWCNT	< LD	0	-----
	$0,070 \pm 0,005$	10	-----

O mesmo teste de adição e recuperação foi realizado para o Pb, porém foram adicionadas concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução aquosa de Pb. Os resultados obtidos para o Pb são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb nas amostras de CNT preparadas sob a forma de suspensão utilizando calibração com padrões aquosos, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador e ET AAS.

Amostra	Determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Adicionado (ng)	Recuperado (%)	Referência ($\mu\text{g g}^{-1}$)*
SWCNT	$2,07 \pm 0,05$	-----	-----	$2,12 \pm 0,12$
MWCNT	$0,23 \pm 0,02$	0	-----	-----
	$1,19 \pm 0,05$	0,2	97	-----

*SS-HR-CS AAS

O valor obtido por SS-HR-CS AAS para Pb na amostra de SWCNT, é concordante com o valor obtido pelo método proposto, estando o valor no intervalo de desvio padrão estimado. Percentuais de recuperação de 90% para Cd na amostra de SWCNT e 97% o Pb na amostra de MWCNT são também aceitáveis, o que reforça a boa exatidão do método proposto.

Observando-se os valores obtidos para ambas as amostras de CNT, verifica-se que a amostra de SWCNT possui uma maior quantidade de metais residuais presentes, confirmando que a mesma não teria passado por um processo de purificação adequado para a retirada de metais residuais, enquanto que a

amostra de MWCNT apresenta menor teor de impurezas oriundos de catalisadores metálicos.

5.5 Proposta de trabalho futuro

Devido à natureza hidrofóbica do CNT, foi observada a capacidade deste material se aglutinar em pequenas porções, dificultando a homogeneização do mesmo no preparo das suspensões. Uma alternativa seria um estudo para avaliar diferentes tamanhos de partículas.

Outro estudo relevante seria referente ao desenvolvimento de metodologias alternativas de análise para a comparação de resultados, com, por exemplo procedimentos utilizando microondas.

Desta forma, o uso de outra técnica analítica sensível para a verificar a exatidão e precisão do método pode ser interessante a fim de se comprovar a eficácia do método proposto.

6 CONCLUSÃO

O preparo de suspensões para a determinação de Cd e Pb nas amostras de CNT utilizando ET AAS mostrou-se rápido, simples, confiável, pouco dispendioso e com boa exatidão para ambos os analitos estudados. O uso de calibração com padrões aquosos apresentou-se adequado tanto para Cd e Pb.

O uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico em solução mostrou-se vantajoso em relação ao uso de Ir como modificador permanente, embora uma estabilização térmica significativa tenha sido propiciada pela própria matriz das amostras de CNT.

As suspensões podem ser analisadas imediatamente após o preparo, uma vez que a extração não é influenciada pelo período de espera. Isto favorece simplicidade e rapidez do procedimento de análise.

O método certamente é extensível a outras amostras de CNT de diferentes origens, e possivelmente pode também ser estendido para a determinação de outros elementos, após a otimização adequada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Herbst, H. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, **Química Nova**, vol. 27, No. 6, p 986-992, 2004.
- 2 Pascholiano, M. P. Nanomateriais e a questão ambiental, **Química Nova**, vol. 35, No 2, p 421-430, 2010.
- 3 Quina, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos, **Química Nova**, vol. 27, No. 6, p 1028-1029, 2004.
- 4 Ge, C. et al. Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: efficacy of different pretreatment protocols for ICP-MS spectroscopy, **Analytical Chemistry**, vol. 80, p 9426-9434, 2008.
- 5 Pumera, M. Carbon nanotubes contain residual metals catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets, **Langmuir**, vol. 23, p 6453-6458, 2007.
- 6 Lam, C. W. et al. Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation, **Toxicological Sciences**, vol. 77, p 126-134, 2004.
- 7 Smart, S. K. et al. The biocompatibility of carbon nanotubes, **Carbon**, vol. 44, p 1034-1047, 2006.
- 8 Filho, A. G. S.; Fagan, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono, **Química nova**, vol. 30, No 7, p 1695-1703, 2007.

- 9 Yang, K. X. et al. Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICPMS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, vol. 25, p 1290-1297, 2010.
- 10 Rocco, C. R. **Análise de elementos traço em nanotubos de carbono**, Dissertação de Mestrado, UNIFAR, 2008.
- 11 Baird, C. **Química Ambiental**. Ed Bookman, São Paulo, 2002.
- 12 Iijima S. Helical microtubules of graphitic tubes, **Nature**, vol 354, p 56-58, 1991.
- 13 Iijima S. Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm diameter, **Nature**, vol363, p 603, 1993.
- 14 Bethune, D. S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer-walls, **Nature**, vol. 363, p 603, 1993.
- 15 Ferreira, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização**, Trabalho de Conclusão de Curso, Unicamp, 2003.
- 16 Chattopadhyay, L. et al. Complete elimination of metal catalysts from single-wall carbon nanotubes, **Carbon**, vol 40, p 985-988, 2002.
- 17 Fagan, S. B. et al. Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes, **Chem. Phys. Lett.**, vol. 406, p 54-59, 2005
- 18 Zhang, Y. et al. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction, **Chem. Phys. Lett.**, vol. 331, p 35-41, 2000

- 19 Zhao, J. et al. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization; **J. Phys. Chem. B**, vol. 108, p 4227-4230, 2004.
- 20 Yildirim, T.; Ciraci, S., Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium, **Phys. Rev. Lett.**, vol. 94, p 175501-1-175501-4, 2005.
- 21 Barone, P. W. et al. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes **Nat. Mater.**, vol. 4, p 86-95, 2005.
- 22 Xin, H.; Woolley, A. T. DNA-Templated Nanotube Localization, **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 125, p 8710-8711, 2003.
- 23 Revista Ciência e Tecnologia no Brasil, julho 2010, No. 173, Fapesp, São Paulo
- 24 Lavall, R. L. et al. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática, **Química nova**, vol. 33, No. 1, p 133-140, 2010.
- 25 Ishikuro, M. et al. Determination of metallic elements in carbon nanotubes by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, **Bunseki Kagaku**, vol. 55, No. 2, p 117-120, 2006.
- 26 Borges, D. L. G. **Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e investigação de compostos organometálicos por análise direta em tempo real com espectrometria de massa**, Tese de Doutorado, UFSC, 2009.
- 27 Pereira, J. S. F. Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for futher halogen determination, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, vol. 25, p 1268-1274, 2010.

- 28 World Health Organization – Agency For Research On Cancer. **Beryllium Cadmium, Mercury and exposures in the Glass Manufacturing Industry**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, v. 58, p. 119-237, 1993.
- 29 Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. ed., Atheneu, São Paulo, p. 263-398, 2003.
- 30 Welz, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed. Ed. Willey-VCH, 1999.
- 31 Lépri, F. G. **Espectrometria de absorção atômica de alta resolução como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para a determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de óleo cru**, Dissertação de Mestrado, UFSC, 2005.
- 32 Silva, J. S. A. **Determinação de Chumbo em amostras ambientais certificadas por LS-AAS e HR-CS AAS**, Dissertação de Mestrado, UFSC 2006.
- 33 Bianchin, L. **Uso de modificadores químicos permanentes na determinação de Cd em suspensão de carvão por GF AAS convencional e de alta resolução**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2005.
- 34 Lima, E. C.; Barbosa, F.; Krug, F. J. The use of tungsten–rhodium permanent chemical modifier for cadmium determination in decomposed samples of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Chimi. ACTA**, vol. 409, p 267-274, 2000.

- 35 Lima, E. C. et al. Application of Tungsten-Rhodium Permanent Chemical Modifier in Slurry Analysis: Determination of Cadmium, **Mikrochimica Acta**, vol. 134, p 113-121, 2000.
- 36 Viera, M. A. **Amostragem em suspensão de sedimentos, carvões e cinzas para a determinação de As e Sn por HG-GF AAS com retenção no tubo de grafite recoberto com modificador permanente**, Dissertação de Mestrado, UFSC, 2003.
- 37 Magalhães, C. E. C.; Arruda, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, **Química Nova**, vol. 21, p 459-466, 1998.
- 38 Miller-Ihli, N. J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 3, p 73-81, 1988.
- 39 Bendicho, C.; Loos-Vollebregt, M. T. C. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 6, p 353-374, 1991.
- 40 Silva, M. M.; Vale M. G. R.; Caramão E. B. Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal, **Talanta**, vol. 50, p 1035-1043, 1999.
- 41 Borges, D. G. L.; Welz, B.; Curtius, A. J. Determination of As, Cd, Pb and Ti in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using slurry sampling and external calibration against aqueous standards, **Microchimica Acta**, vol. 159, p 19-26, 2007.

42 Dobrowolski, R. Slurry sampling for the determination of thallium in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Anal. Bio. Chem.**, vol 374, p 1294-1300, 2002.

43 Coordenação Geral de Acreditação, **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008, revisão 3, 2010.

44 Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8a ed., Cengage Learning, Sao Paulo, p. 701-740, 2006.